

Institut für Reaktorwerkstoffe
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen-e.V.

**BEOBACHTUNGEN UEBER CHEMISCHE
REAKTIONEN IN BORHALTIGEN GRAPHIT-
PRESSLINGEN IM GLEICHSTROMBOGEN**

von

H. Nickel

Jül - 152 - RW

April 1963

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr.152

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül – 152 – RW

Dok.: Boron-Graphite Systems - Thermochemical Reactions

DK: 661.665'666 : 541.11

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Sonderdruck
aus „Zeitschrift für analytische Chemie“, 198. Band, 1. Heft, S. 55–70 (1963)
Arbeitstagung über Emissionsspektralanalyse
24. bis 27. April 1963 in Erlangen

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Aus dem Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich

Beobachtungen über chemische Reaktionen in borhaltigen Graphitpreßlingen im Gleichstrombogen

Von
H. NICKEL

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. April 1963)

I. Einleitung

Für die Beurteilung spektrochemischer Verfahren ist die Kenntnis des Verdampfungs- und Anregungsmechanismus der unterschiedlichen Analysenpartner, sowie der Einfluß der Gasatmosphäre eine wichtige

Voraussetzung. Qualitative Untersuchungen von LEUCHS¹¹ über chemische Vorgänge in Lochkohleelektroden zeigen, daß ohne Berücksichtigung von chemischen Reaktionen und Diffusionsvorgängen das spektrochemische Ergebnis bei Bogenanregung mit großen Fehlern behaftet sein kann. Einen deutlichen Einfluß der chemischen Bindung auf die Linienintensität fanden NICKEL u. PFLUGMACHER¹⁴ bei Anregung verschiedener Eisenverbindungen im Kohlelichtbogen in Argonatmosphäre. Hierbei ergab sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Linienintensität und der Menge der durch thermochemische Reaktion entstandenen gasförmigen Produkte. Durch die Bläserwirkung der abströmenden Reaktionsgase erfolgte ein erhöhter Materialtransport in die Anregungszone und damit eine Linienintensitätsanhebung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die thermochemischen Reaktionsvorgänge verschiedener Borverbindungen in Graphitelektroden zu untersuchen und auf ihren Einfluß auf die spektrographischen Analyseergebnisse hinzuweisen. Die Untersuchung borhaltiger Substanzen ergab sich aus der Frage nach der Genauigkeit und der Nachweisempfindlichkeit der bekannten spektrochemischen Bestimmungsmethoden. Die Kenntnis des genauen Borgehaltes ist für die Beurteilung der nuklearen Eigenschaften von Reaktorgraphiten besonders wichtig. So wird der totale Absorptionsquerschnitt von Graphit $[(\sigma a)_0 = 3,4-3,6 \text{ mbarn}]$ bei Verunreinigung mit 0,1 ppm Bor um 0,084 mbarn erhöht¹⁷. Bei Natururan-Graphitreaktoren (Calder Halltyp) darf z. B. der Gesamtabsorptionsquerschnitt des Moderatormaterials 4 mbarn nicht übersteigen.

Zur Untersuchung der thermochemischen Reaktionsvorgänge in Preßelektroden wurde wie folgt vorgegangen:

1. Die Anodenpreßlinge wurden nach der Lichtbogenanregung in Schnittfractionen parallel zur Brennofläche zerlegt und röntgenographisch auf die vorhandenen chemischen Verbindungen untersucht.

2. Durch thermodynamische Berechnungen wurde festgestellt, welche chemischen Reaktionen bei den herrschenden Temperaturverhältnissen wahrscheinlich waren.

3. Aus den unter 1. und 2. gewonnenen Erkenntnissen konnten thermochemische und reaktionskinetische Aussagen gemacht werden.

II. Versuchsdurchführung

1. Vorbereitung der Proben und Anregungsbedingungen

- a) Für die vorliegenden Untersuchungen über chemische Reaktionen in borhaltigen Graphitanoden bei Bogenanregung wurden Preßelektroden verwendet.

Diese Elektrodenform wurde gewählt, um Materialverluste durch Versprühung zu vermeiden, die bei Lochelektroden leicht auftreten können, und außerdem sollten die Reaktionsvorgänge in den Anodenpreßlingen semiquantitativ verfolgt werden.

Zur Anregung benutzten wir einen fremdgezündeten Gleichstromdauerbogen. Die Preßelektroden waren anodisch geschaltet. Gegenelektroden bildeten konisch

gespitzte Graphitstifte. Der Elektrodenabstand betrug bei sämtlichen Versuchen 4 mm, er wurde durch Nachregeln konstant gehalten. Um unkontrollierte thermochemische Reaktionen des Entladungsgases mit dem Elektrodenmaterial zu vermeiden, wurde in definierter Atmosphäre gearbeitet. Außerdem war unter diesen Arbeitsbedingungen durch eine weitgehende Stabilisierung des Lichtbogens mit einem gleichmäßigen Reaktionsablauf und kontinuierlichen Stoffabbau im Probekörper zu rechnen. Die verwendeten Reinstgase wurden vor dem Einleiten in das Quarzentladungsgefäß (Küvette nach SCHÖNTAG) nochmals nachgereinigt und getrocknet.

Für unsere Untersuchungen wurde eine erweiterte Auswahl chemisch sehr unterschiedlicher Borverbindungen getroffen, um 1. eine Aussage über das thermochemische Verhalten von Bor-Graphitgemischen zu erhalten und 2. allgemein den Einfluß der chemischen Bindung bei spektrochemischen Methoden zu studieren. Die Testgemische wurden aus folgenden spektralreinen bzw. chemischreinen Verbindungen hergestellt:

B, B_4C , B_2O_3 , H_3BO_3 , BN, $Na_2B_4O_7$, $B_2O_3 + NaCl$, B + NaF, $B_2O_3 + NaF$ und CaB_4O_7 durch Vermischen mit borfreiem Spektralgraphitpulver (RW-D) der Fa. Ringsdorff hergestellt. Der Borgehalt betrug in sämtlichen Proben 5 Gew.-%. Diese relativ hohe Konzentration war notwendig, da die röntgenographische Nachweisempfindlichkeit von Borverbindungen in einer Graphitmatrix sehr gering ist, wie Beugungsaufnahmen an Proben mit unterschiedlichen B_4C -Konzentrationen bewiesen. So waren zwar die stärksten B_4C -Interferenzen bereits bei etwa 2% B_4C nachweisbar. Aussagen über Intensitäts- und damit Konzentrationsänderungen sind dann jedoch sehr ungenau.

Die zugesetzte Kochsalzmenge im B_2O_3 -NaCl-Gemisch war dem Natriumgehalt im Borax äquivalent, während bei den NaF-haltigen Gemischen die Fluorkonzentration für den vollständigen Umsatz zu BF_3 zugrunde gelegt wurde. Tab.1 gibt die Zusammensetzung der Anodenstäbchen an.

Tabelle 1

	Substanz	Mol.-Gew.	Prüfmateri- al pro Preßling (mg)	RW-D-Graphit pro Preßling (mg)	Gesamt Graphit pro Preßling (%)
1	B	10,82	12,50	237,50	95,0
2	B_4C	55,29	15,96	234,04	93,6
3	B_2O_3	69,64	40,17	209,83	83,9
4	BN	24,83	28,68	221,32	88,5
5	H_3BO_3	61,84	71,44	178,56	71,4
6	$Na_2B_4O_7$	201,26	58,13	191,87	77,7
7	CaB_4O_7	195,37	56,43	193,57	77,4
8	$Ca_3(BO_3)_2$	237,88	137,41	112,59	45,0
9	B_2O_3	69,64	40,17	176,08	70,3
	NaCl	58,45	+ 33,75		
10	B_2O_3	69,64	40,17	64,26	25,7
	6 NaF	42,00	+ 145,57		
11	B	10,82	12,50	91,93	36,8
	3 NaF	42,00	+ 145,57		
12	B_4C	55,29	15,96	88,47	35,4
	12 NaF	42,00	+ 145,57		

Tabelle 2

	Substanz	Dichte (g · cm ⁻³)	MP (°C)	BP (°C)	Kristall- struktur	d (Å)	I/I ₁	h k l	2 θ (Grad) (Cu Kα -Strahlung)
1	Graphit	2,25	3652—97 (Subl. P)	4200	hexagonal	3,37 2,132 2,036	100 2 3	002 100 101	26,42 42,36 44,46
2	B	2,34	2300	2550	tetragonal	5,03 4,11 2,52	100 85 10	200, 112 202 400, 224	17,6 21,56 35,58
3	B ₄ C	2,51	2450	>3500	hexagonal	2,38 2,57	100 80	021 104	37,76 34,88
4	BN	2,20	3000 (Subl. P)	—	hexagonal	3,33 2,17	100 15	002 100	26,75 41,58
5	B ₂ O ₃	1,805	ca. 450	1500		3,21 6,08	100 35		27,77 14,55
6	H ₃ BO ₃	1,435 ¹⁵	185 (Zers. P)	—	triklin	3,18 6,04	100 20	102, 121 002	28,03 14,65
7	Na ₂ B ₄ O ₇	2,367	741	1575 (Zers. P)		6,35 5,25 4,33	100 100 100	100 110 020, 102	13,92 16,84 20,48
8	CaB ₄ O ₇		986		verglasst				
9	CaB ₂ O ₄		1154		rhombisch				
10	Ca ₂ B ₂ O ₅		1298			2,90 1,89 2,51	100 90 70		30,80 48,00 35,70
11	Ca ₃ (BO ₃) ₂		1479			2,93 2,77	83 53		30,47 32,28
12	CaC ₂ (α-Phase)	2,22	447 (UP)		tetragonal	2,74 2,08	100 70	200 202	32,67 43,50

13	CaO	3,345	2 580	2 850	kubisch	2,405 1,701 2,778 2,628 4,90 1,927 3,04 2,29 2,821 1,994 2,668 2,31	100 45 34 100 74 42 100 18 100 55	200 220 111 101 001 102	37,36 53,83 32,20 34,04 18,08 47,21 29,38 39,30 31,70 45,45 33,56 38,96
14	Ca(OH) ₂	2,343	580 —H ₂ O		hexagonal				
15	CaCO ₃ (Calcit)	2,711 ^{25,2}	102,5 1 339 Atm.	894,4 (Zers. P) 1 413	hexagonal				
16	NaCl	2,165	801		kubisch			200	200
17	NaF	2,79	980—997	1 700	kubisch			220	220
18	BF ₃	2,99 g/l	—127	—101	gasförmig			111	200

Daten nach Handbook of Chemistry and Physics, 44th Edition (1962—1963) und ASTM Kartei für Röntgenbeugung.

Die Substanzgemische wurden jeweils 15 min in einer Fliehkraft-Kugelmühle mit alternierender Änderung der Umdrehungsrichtung (Fritsch-Pulverisette) homogenisiert.

Die Stabpastillen wurden aus jeweils 250 mg Testsubstanz mit einem Druck von etwa 3 000 kg/cm² hergestellt. Verwendet wurde das Preßgesenk nach SEIDEL u. EICHHOFF.

b) Anregungsgerät: RSV-FES-280/GTT-530; Anregung: Fremdgezündeter Gleichstromdauerbogen (10 A); Anregungsdauer: 20 sec; Elektroden: Anode: 250 mg Vierkantstabpreßling (2,8×2×20 mm); Kathode: konischer Graphitstift, Ringsdorff, „RW-O“, ø 6,35 mm, Länge etwa 50 mm; Elektrodenabstand: 4 mm (konstant); Entladungsgas: Argon: Sauerstoff = 4:1 (etwa 1 l/min); Entladungsgefäß: Quarzküvette nach SCHÖNTAG, 30 mm hoch.

2. Herstellung von Elektrodenschnittfraktionen und Identifizierung der Reaktionsprodukte mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen

Nach der Anregung wurden die Anodenpreßlinge mit einem 5—10 mm hohen Wachsfuß versehen, der zur Halterung im Mikrotom diente. Für die Herstellung von 5 μ- bzw. 10 μ-Schnitten, je nach Bruchfestigkeit des Elektrodenmaterials, benutzten wir ein Leitz-Schlitten-Mikrotom. Auch stark dilatierte Elektroden konnten mit der nötigen Vorsicht einwandfrei geschnitten werden. Versuche mit völlig in Paraffin eingebetteten Preßlingen vereinfachten zwar den Schneidprozeß, führten aber zu einem stark verschmierten borhaltigen Graphit-Wachsgemisch, das für Röntgenaufnahmen ungeeignet war. Die röntgenographische Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte nach der Debye-Scherrer-Methode (Kameradurchmesser 57,3 mm; Cu-Strahlung). Für die Pulveraufnahmen wurden Schnittfraktionen gesammelt, die einer Schichtdicke von 250 μ oder 500 μ entsprachen. Zum Ausmessen der Röntgenbeugungsaufnahmen verwendeten wir einen Mikrokomparator. Eine

einwandfreie Analyse der Reaktionsprodukte ergab sich aus dem Vergleich der gefundenen Gitterdaten: 1. mit den in der ASTM-Kartei tabellierten Werten und 2. mit Beugungsdiagrammen der Testgemische.

Die zur Auswertung herangezogenen Röntgendaten sind in Tab. 2 mitgeteilt. Bezugsinterferenz war bei sämtlichen Beugungsaufnahmen der (002)-Reflex des Graphits. In den Abb. 3 und 4 (S. 63) sind die röntgenographisch identifizierten Verbindungen dargestellt. Die Verteilung der Reaktionsprodukte in den Preßlingen ergab sich durch Intensitätsvergleich mit verschiedenen Graphitreflexen. Das Ausmessen der Linien-schwärzungen mit dem Zeiss-Schnellphotometer erbrachte wegen des unterschiedlich hohen Untergrundes keinen Vorteil gegenüber der stark fehlerbehafteten visuellen Methode.

III. Thermodynamische Berechnungen und Diskussion der Versuchsergebnisse

1. Zur vollständigen theoretischen Beschreibung einer chemischen Reaktion sind sowohl die Kenntnis des kinetischen als auch des thermochemischen Verhaltens der Reaktionspartner erforderlich. Im vorliegenden Fall kann der kinetische Einfluß praktisch vernachlässigt werden, da die betrachteten Reaktionen bei sehr hohen Temperaturen stattfinden. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten lassen sich hier also aus den thermochemischen Gleichgewichtsbedingungen diskutieren. Aus diesem Grunde wurden für die interessierenden Reaktionen die jeweilige Gleichgewichtskonstante und die freie Reaktionsenthalpie als Funktion der Temperatur ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie ergab sich aus den von KUBASCHEWSKI u. EVANS¹⁰ tabellierten Literaturwerten für Bildungswärmen, Entropien, Wärmekapazitäten, Umwandlungs- und Schmelzwärmen nach folgender Gleichung

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

Eventuelle Aggregatzustandsänderungen oder Phasenübergänge bei den beteiligten Komponenten wurden bei den thermochemischen Berechnungen berücksichtigt. Die errechneten $\Delta G = f(T)$ -Kurven sind in Abb. 1 dargestellt.

Die Gleichgewichtskonstanten wurden aus der Änderung der freien Reaktionsenthalpie nach der Beziehung

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

ermittelt. Bei den untersuchten heterogenen Systemen entsteht nur jeweils ein gasförmiges Reaktionsprodukt, so daß die Gleichgewichtskonstante direkt dessen Partialdruck entspricht.

Diese Aussage gilt auch für die Reaktion $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 3 \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{BN} + 3 \text{CO}$, weil der Stickstoffdruck 1 Atm beträgt. Die Temperaturabhängigkeit der Partialdrucke zeigt Abb.2.

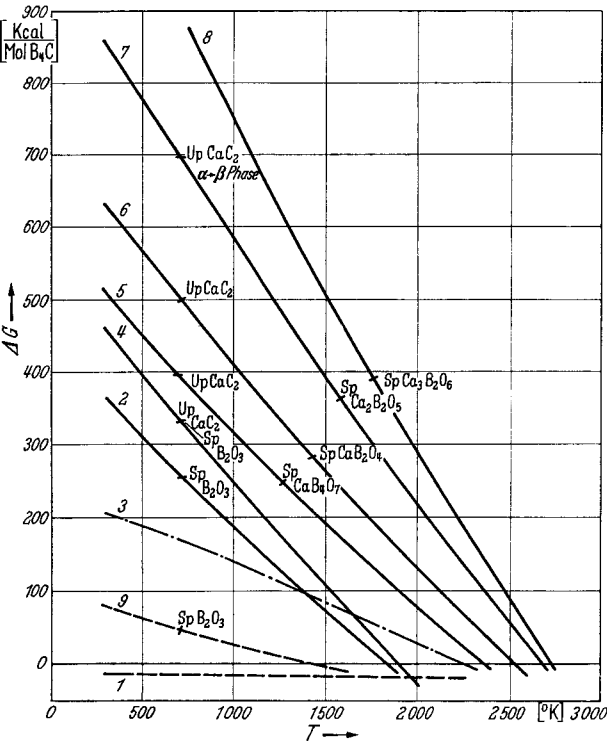


Abb.1. Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie. 1 $4 \text{B} + \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C}$; 2 $2 \text{B}_2\text{O}_3 + 7 \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 6 \text{CO}$; 3 $4 \text{BN} + \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 2 \text{N}_2$; 4 $\text{CaO} + 2 \text{B}_2\text{O}_3 + 10 \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + \text{CaC}_2 + 7 \text{CO}$; 5 $\text{CaB}_4\text{O}_7 + 10 \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + \text{CaC}_2 + 7 \text{CO}$; 6 $2 \text{CaB}_2\text{O}_4 + 13 \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 2 \text{CaC}_2 + 8 \text{CO}$; 7 $2 \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 19 \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 4 \text{CaC}_2 + 10 \text{CO}$; 8 $2 \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 25 \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 6 \text{CaC}_2 + 12 \text{CO}$; 9 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 3 \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{BN} + 3 \text{CO}$

Theoretisch müßte bei diesen Betrachtungen natürlich das Boudouard-Gleichgewicht

$$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}; \text{entsprechend } K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

berücksichtigt werden.

Tabelle 3

T [°K]	500	1000	1200	1400
p _{CO} [Atm.]	0,001	0,14	0,71	0,985

Die numerischen Werte von p_{CO} [Atm.] (wenn $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ Atm.}$) in der Tab.3 zeigen, daß bei den hier herrschenden Temperaturen das Gleichgewicht ganz zur CO-Bildung hin verschoben ist.

2. In den Abb. 3 und 4 sind die röntgenographischen Ergebnisse unserer Versuche aufgeführt. Diese beweisen, daß unter den vorliegenden Bedingungen unabhängig von der chemischen Natur der dem Graphit zugesetzten Borverbindungen in jedem Fall in der Anode Borcarbid entsteht.

Ein Vergleich der röntgenographischen Befunde mit den Ergebnissen der thermochemischen Berechnungen gibt Auskunft über den Temperaturverlauf in der positiven Elektrode. Diese Aussage gilt hier jedoch nur näherungsweise, weil 1. das kinetische Reaktionsverhalten vernachlässigt und 2. unter dynamischer Gasatmosphäre gearbeitet wurde.

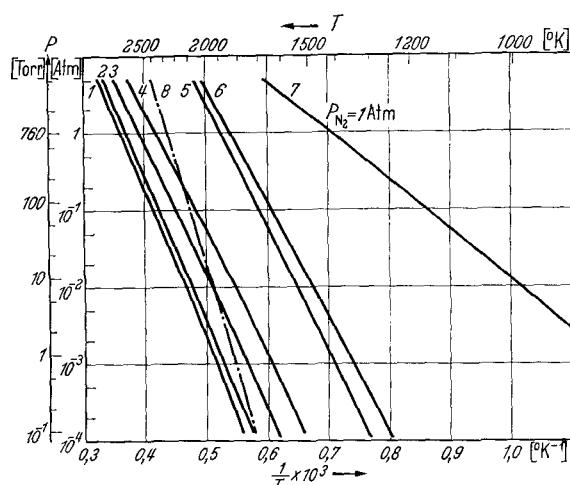
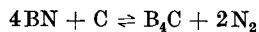


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Partialdruckes p_{CO} bzw. p_{N_2} . 1 $2Ca_3B_2O_4 + 25C \rightleftharpoons B_4C + 6CaC_2 + 12CO$; 2 $2Ca_3B_2O_4 + 19C \rightleftharpoons B_4C + 4CaC_2 + 10CO$; 3 $2CaB_2O_4 + 13C \rightleftharpoons B_4C + 2CaC_2 + 8CO$; 4 $CaB_2O_4 + 10C \rightleftharpoons B_4C + CaC_2 + 7CO$; 5 $CaO + 2B_2O_3 + 10C \rightleftharpoons B_4C + CaC_2 + 7CO$; 6 $2B_2O_3 + 7C \rightleftharpoons B_4C + 6CO$; 7 $B_2O_3 + N_2 + 3C \rightleftharpoons 2BN + 3CO$; 8 $4BN + C \rightleftharpoons B_4C + 2N_2$

Wie später gezeigt wird, läßt sich wegen des starken Temperaturgefälles in der Anode der kinetische Einfluß tatsächlich nur in den oberen Elektrodenschichten vernachlässigen. Die in Punkt 2 angeführte Tatsache ist ebenfalls nicht ohne Einfluß auf das Reaktionsverhalten, denn im strömenden Medium wird stetig der entstandene gasförmige Reaktionspartner entfernt und damit das System ständig aus der Gleichgewichtslage gedrängt, d.h. der Umsetzungsgrad wird erhöht. Außerdem wird durch das Entladungsgas kontinuierlich ein Teil der im Bogen in Wärme umgesetzten elektrischen Energie abgeführt, so daß in den oberflächennahen Gebieten der Elektrode mit niedrigeren Temperaturen zu rechnen ist. Die im Inneren des Preßlings herrschenden Verhältnisse dürften den in den theoretischen Überlegungen erkannten nahe kommen, wie die durch den jeweiligen CO bzw. N_2 -Partialdruck verursachte Riß- und Kanalbildung beweist.

Trotz dieser Einschränkungen geben die thermodynamischen Daten ein klares Bild vom thermodynamischen Verhalten der verschiedenen Borverbindungen im Graphit bei hohen Temperaturen.

So ergibt sich aus den thermochemischen Berechnungen der Reaktionen von B_2O_3 , C und N_2 unter den vorliegenden Bedingungen, daß bereits bei Temperaturen unterhalb $1500^\circ K$ Bornitrid entsteht, die Reaktion unter B_4C -Bildung aber erst bei Temperaturen über $2250^\circ K$ mit hinreichender Ausbeute abläuft. Wie in Abb. 3 e ersichtlich ist, wurde experimentell einwandfrei die Reaktion



durch den röntgenanalytischen B_4C -Nachweis bestätigt.

Ebenfalls konnte bei Bogenanregung von B_2O_3 -Graphit-Preßlingen unter N_2 -Atmosphäre B_4C identifiziert werden, wenn auch hier die Carbid ausbeute wegen des hohen Stickstoffdruckes geringer ist. Man kann annehmen, daß in

den kühleren Elektrodenschichten den thermodynamischen Forderungen entsprechend die erste Teilreaktion zur BN-Bildung führt, erst bei Temperaturen über $2250^\circ K$ findet dann eine Konvertierung zu B_4C statt.

Bornitrid besitzt die gleiche Kristallstruktur mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten wie Graphit, so daß BN im vorliegenden Fall aus den Röntgeninterferenzen nur bei höheren Konzentrationen auf Grund

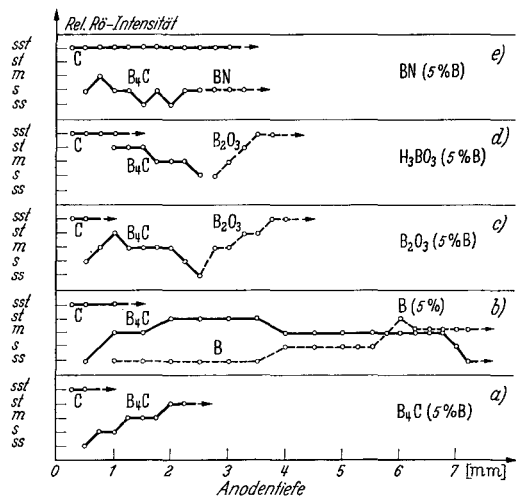


Abb. 3 a—e. Ergebnisse der Röntgenbeugungsaufnahmen nach DEBYE-SCHERRER von Schnittfraktionen borhaltiger Graphitelektroden. Anregung: 20 sec; 10 Amp. Gleichstrombogen in Ar: O_2 (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark)

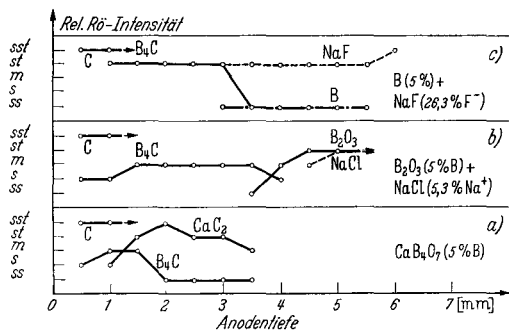


Abb. 4 a—c. Ergebnisse der Röntgenbeugungsaufnahmen nach DEBYE-SCHERRER von Schnittfraktionen borhaltiger Graphitelektroden. Anregung: 20 sec; 10 Amp. Gleichstrombogen in Ar: O_2 (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark)

von Intensitätsunterschieden zwischen Graphit- und Bornitridreflexen nachweisbar ist. Außerdem sind beide Substanzen miteinander isoster. Indirekt bestätigt das gleichzeitige Fehlen von B_4C - und B_2O_3 -Röntgeninterferenzen die Nitridbildung.

Die Abb. 3c und d zeigen die Ergebnisse für die B_2O_3 bzw. H_3BO_3 enthaltenden Elektroden. Wie man sieht, läßt sich bei beiden Substanzen die B_4C -Bildung bis zu 2,5 mm Anodentiefe nachweisen. Die chemische Instabilität der Borsäure bei höherer Temperatur und ihr Einfluß auf den Verdampfungsprozeß verdeutlicht das Röntgenergebnis in 3d. Aus Tab. 2 ergibt sich, daß bei einer Temperatur von $185^\circ C$ die Dehydratation der H_3BO_3 einsetzt. Durch den hohen Partialdruck des ausströmenden H_2O -Dampfes bzw. des in der Glühzone entstehenden Wassergases wird bei gleichzeitiger Aufblähung der Elektrode ein bedeutender Anteil der Testsubstanz in die Anregungszone mitgerissen. Borcarbid ist deshalb hier erst in der vierten Schnittfraction des Preßlings nachweisbar.

Bei den in der Literatur beschriebenen spektrochemischen Verfahren zur Borbestimmung^{1,2,4,5,7-9,12,16,18} unterscheidet man a) die direkte spektrographische Methode und b) die spektralanalytische Untersuchung der Graphitasche.

Während bei der ersten Gruppe das pulverisierte Material direkt entweder aus Lochelektroden oder unter Zusatz von Bindern verpreßt angeregt wird, geht bei der Bestimmung aus Graphitasche eine Anreicherung unter Zusatz von Calciumverbindungen voraus. Aus diesem Grunde ist für die Veraschungsmethode das thermochemische Verhalten der CaO - B_2O_3 -Verbindungen von besonderem Interesse, vor allem für den Gesichtspunkt der Standardherstellung.

Dem Graphit wird zur Spurenanreicherung vor der Veraschung entweder $Ca(OH)_2$ als gesättigte Lösung oder CaO zugemischt. Die verschiedenen Autoren benutzten Glühtemperaturen zwischen 800 und $900^\circ C$. GOLLING⁸ stellte bei Veraschungsversuchen mit $Ca(OH)_2$ -Graphitproben fest, daß bei Veraschungstemperaturen von 800 und $900^\circ C$ der Hauptbestandteil der Asche aus $Ca(OH)_2$ und bei $1000^\circ C$ aus CaO und $Ca(OH)_2$ -Spuren bestand, während nach mehrstündiger Glühung eines $Ca(OH)_2$ - B_2O_3 -Gemisches bei $800^\circ C$ röntgenographisch $Ca_3(BO_3)_2$ als Reaktionsprodukt nachgewiesen wurde.

Ergebnisse eigener Untersuchungen über Fehlermöglichkeiten beim Veraschungsvorgang sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden. Ebenso soll in dieser Arbeit nicht näher auf das ungünstige spektrochemische Verhalten von Ca -Verbindungen eingegangen werden.

Für die Untersuchung des thermochemischen Verhaltens von Calciumboraten wurde CaB_4O_7 hergestellt. Es handelt sich bei Calciumtetraborat zwar um ein glasiges und damit röntgenamorphes Produkt, dafür findet auf Grund thermochemischer Berechnungen die Carbidreaktion bei niedrigeren Temperaturen statt als bei den übrigen Boraten. Außerdem wirkt beim CaB_4O_7 -haltigen Preßling unter den vorliegenden Bedingun-

gen die größere Kohlenstoffdichte reaktionsfördernd. Die Identifizierung von B_4C und CaC_2 in den Schnittfraktionen der abgebrannten Elektroden ist eindeutig, wie Abb. 4a beweist. Das Ergebnis gibt Auskunft über den vertikalen Temperaturgradienten in der oberen Anodenschicht. In den Schnittfraktionen bis $250\ \mu$ Tiefe ist grundsätzlich bei sämtlichen Borverbindungen, einschließlich B_4C , nur Graphit nachweisbar, d.h. die Anodenbrennflecktemperatur ist höher als die Verdampfungstemperatur des Borcarbids, die mit über $3500^\circ C$ angegeben wird. Die Temperatur der Graphitanodenoberfläche in Luft kann je nach Stromdichte (Ampère/cm² Anodenoberfläche) bis zu $3700^\circ C$, dem Sublimationspunkt von Kohlenstoff, ansteigen. Interessant ist beim Calciumboratpreßling, daß in der Fraktion zwischen 0,5 und 1 mm Elektrodentiefe zwar B_4C deutlich sichtbar ist, aber keinerlei Interferenzen von CaC_2 auftreten, die Temperatur liegt also zwischen den Siedepunkten von B_4C und CaC_2 .

Ein Vergleich der Röntgen-Beugungsergebnisse der B_2O_3 -, H_3BO_3 - und BN-haltigen Elektroden (Abb. 3c—e) mit den Daten der CaB_4O_7 -, B_2O_3 -NaCl-, B-NaF-Elektroden (Abb. 4a—c) zeigt, daß sich in der ersten Gruppe die Borcarbidbildung einheitlich bis zu einer Elektrodentiefe von 2,5 mm verfolgen läßt, während bei den Ca- bzw. Na-haltigen Gemischen B_4C in noch tieferen Schichten nachweisbar ist.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Aufkohlung von Eisen durch Elemente der 1. und 2. Hautgruppe beschleunigt wird⁶. Auch die Untersuchungen von NAESER, SCHOLZ u. DAUTZENBERG¹³ über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei Entkohlung von Chromcarbiden durch verschiedene Oxide ergaben, daß durch Zusatz von Alkali- bzw. Erdalkalisalzen zum verdichteten pulverförmigen Material eine reaktionsbeschleunigende Wirkung beobachtet wurde. Interessant ist die Beobachtung einer Temperaturverschiebung des Reaktionsbeginns zu niedrigeren Werten bei Anwesenheit der genannten Salze. Die Verfasser vermuten, daß die Reaktionen ohne Zusatz auch schon bei den tieferen Temperaturen ablaufen könnten, die Reaktionshemmung jedoch noch zu groß ist. Durch diese reaktionsbeschleunigende Wirkung von Alkalien und Erdalkalien lassen sich auch unsere Ergebnisse weitgehend interpretieren.

In den tiefer liegenden kälteren Zonen der Preßlinge ist die Kinetik des Reaktionsablaufs natürlich nicht mehr vernachlässigbar; hier können durch Alkali bzw. Erdalkalisubstanzen Reaktionshemmungen beseitigt werden.

Die Bestimmung des Temperaturverlaufs in den Elektroden aus identifizierten Reaktionsprodukten dürfte deshalb bei den Ca- oder Na-haltigen Preßgemischen den wirklichen Temperaturen am nächsten kommen.

Zur Klärung dieser Frage soll in Kürze der Temperaturverlauf in den Elektroden während der Anregung mit einem Mikropyrometer gemessen werden.

Die Versuche mit den Borax- bzw. B_2O_3 -NaCl-Graphitgemischen zeigen deutlich, wie wichtig bei spektrochemischen Untersuchungen im Lichtbogen die Kenntnis der chemischen Bindung der Analysenpartner, ihrer physikalischen Daten und ihres thermochemischen Verhaltens ist. Obwohl in beiden Proben identische Natrium- und Borgehalte vorlagen, traten starke Differenzen in ihrem Abbrandverhalten auf. So wurden z.B. die Borax-Graphitanoden bei der Anregung durch die Zersetzung des Tetraborates bei $1575^\circ C$ vollständig zerstört. Die NaCl- B_2O_3 -haltigen Preßlinge hingegen behielten unter den gleichen Bedingungen, sieht man von der Dilatation ab, ihre ursprüngliche Form, obwohl der Siedepunkt von NaCl mit $1413^\circ C$ unter der Zersetzungstemperatur von Borax liegt. Aus den Abb. 4 b und 5 läßt sich das Reaktionsverhalten dieser Elektrode ablesen. Es wurde bereits gesagt, daß die B_4C -Bildung in dieser Elektrode intensiver ist als bei der B_2O_3 -haltigen Graphitelektrode (Abb. 3 c). Außer der genannten Ursache dürften noch andere Faktoren für den günstigeren Reaktionsablauf verantwortlich sein. So findet einmal durch den NaCl-Dampf eine innigere Vermischung von B_2O_3 -Graphit durch direkten Materialtransport in der Elektrode statt und zum anderen werden durch NaCl-Kondensation auf der kühleren Anodenoberfläche vorhandene Poren und Risse verschlossen, so daß die beim B_2O_3 -Graphitpreßling beobachteten Boroxidverluste durch Diffusion weitgehend unterbunden werden. Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß in den Borax-Graphitpreßlingen, die in Lochelektroden versenkt angeregt wurden, ebenfalls Borcarbid nachweisbar war.

Bei B_4C handelt es sich um eine sowohl chemisch als auch thermisch außerordentlich stabile Substanz, die bei $2450^\circ C$ ohne Zersetzung schmilzt und deren Dampfdruck unterhalb $2800^\circ C$ sehr niedrig ist¹⁵. Bortrifluorid hingegen zählt zu den am leichtesten flüchtigen Borverbindungen mit einer stark negativen Bildungsarbeit. Man bedient sich dieser Eigenschaft bei einem Nachreinigungsverfahren von Reaktorgraphit³. Hierbei wird das vorgereinigte Rohmaterial bei Graphitierungstemperatur im Fluor- und Chlorgasstrom behandelt. BRANDENSTEIN, JANDA u. SCHROLL¹ vermischten bei der Borbestimmung ihren Graphit mit NaF und AlF_3 . Durch die thermochemische BF_3 -Bildung konnten die Verfasser die Nachweisgrenze für Bor wesentlich verbessern. In einer anderen Arbeit⁷ wurde NaF als Trägermaterial dem Graphitpulver zugesetzt. Wir verwendeten für unsere Versuche ebenfalls Natriumfluorid. Die NaF-Menge entsprach dem zur BF_3 -Bildung erforderlichen Fluorgehalt. In Abb. 4 c sind die röntgenographischen Ergebnisse für die B-NaF-Graphitanode zusammengefaßt. Unter den gegebenen Arbeitsbedingungen ist Bor noch eindeutig nachweisbar, d.h. es ist kaum flüchtiges BF_3 entstanden. Die Beugungsaufnahmen bestätigen eindeutig die bevorzugte B_4C -Bildung. Das NaF wirkte also im vorliegenden Fall ebenfalls auf die

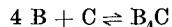
Carbidentstehung beschleunigend. Außerdem diente es als Trägersubstanz. Versuche mit B_4C -NaF und B_2O_3 -NaF-Mischungen führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Es muß jedoch noch einmal darauf hingewiesen werden, daß unsere Elektroden ein stöchiometrisches Bor-Fluorgemisch enthielten. Selbstverständlich läßt sich das Bor bei Verwendung eines bedeutenden Überschusses einer fluorhaltigen Substanz weitgehend als BF_3 aus der Graphitmatrix entfernen. Vollständig gelingt dies jedoch selbst beim Reinigungsprozeß im Fluor- und Chlorstrom bei Graphitierungstemperaturen nicht.

Nachteilig für die Borbestimmung unter Zusatz von Fremdelementen ist, daß selbst die p. a. Substanzen noch nachgereinigt werden müssen, da sie vielfach nicht völlig borfrei sind.

Bei den bisher betrachteten Reaktionen gehört zu jeder Temperatur ein bestimmter Partialdruck p_{CO} bzw. p_{N_2} , der vom Mengenverhältnis der Ausgangspartner unabhängig ist. Dieses dynamische Gleichgewicht erfordert einen topochemischen Reaktionsablauf, der aus energetischen Gründen an den Berührungsoberflächen der festen Reaktionsteilnehmer beginnt. Der weitere Verlauf der Carbidgebungsreaktion kann entweder durch Diffusion des Kohlenstoffs erfolgen oder im zweiten Teilschritt über die Gasphase ablaufen. Zur Klärung dieser Frage wurden Bor-Graphitpreßlinge angeregt.

Denn die Bildung von Borcarbid nach der Gleichung:



ist ausschließlich durch Festkörperreaktion möglich. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts und damit der gesamte Reaktionsverlauf sind in diesem Fall nur von der Transportgeschwindigkeit der festen Substanzen durch Diffusion abhängig. In Abb. 3 b sind die Röntgen-ergebnisse dieser Reaktion dargestellt. Wie man sieht, verläuft der B_4C -Bildungsmechanismus wesentlich günstiger als bei sämtlichen anderen Borverbindungen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit des Diffusionsvorganges ist unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen außerordentlich groß. Die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und damit nach dem Mechanismus der Diffusion läßt sich natürlich nicht eindeutig beantworten, weil die Diffusionskoeffizienten der Volumen-, Korngrenzen- und Oberflächendiffusion für das besprochene Reaktionsschema nicht bekannt sind. Positiv wirkt sich auf die B_4C -Entstehung aus Bor und Graphit auf jeden Fall die größere Kohlenstoffdichte aus. Außerdem liefern die anderen borhaltigen Gemische bei Bogentemperatur gasförmige und leichtflüchtige Reaktionsprodukte, die in den Preßlingen Kanäle und Risse bilden, wodurch starke Dilatation eintritt. Als Folge der großen Gasentwicklung ist einmal ein größerer Materialtransport durch eine Art Bläserwirkung festzustellen, zum anderen wird die

Reaktionsmischung aufgelockert, so daß durch Verlängerung der Diffusionswege die Reaktion unterbrochen wird. Die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs wird demnach durch Diffusion der Teilnehmer in der festen Phase bestimmt. Würde nämlich der zweite Reaktionsschritt in der Gasphase stattfinden, dürften die entstehenden Kanäle keinen Einfluß auf die B_4C -Bildung haben.

Bei den niedrig siedenden Substanzen treten noch beachtliche Materialverluste durch die Elektrodenwände auf, wie die in Abb. 5 gezeigten Ergebnisse für die angeregten Elektrodenpreßlinge von B_2O_3 ,

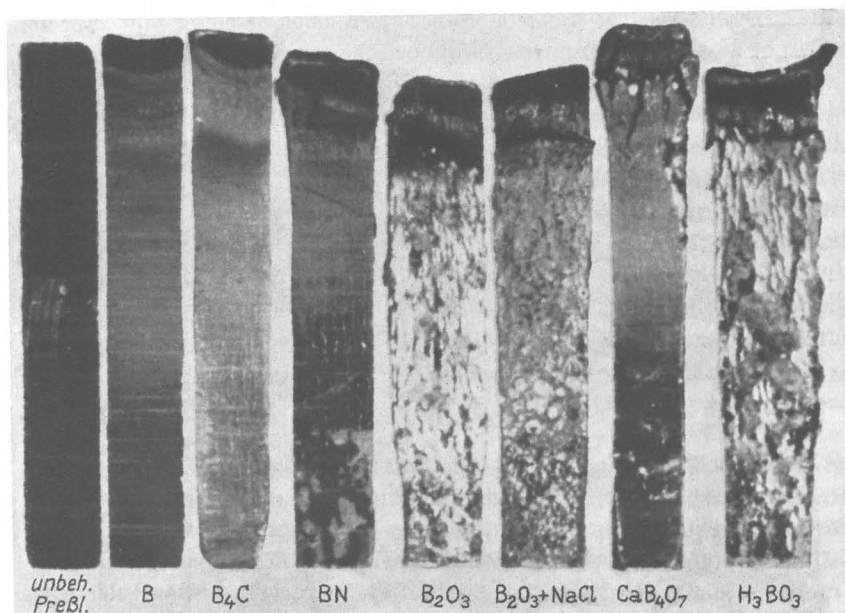


Abb. 5. Anodenpreßlinge nach der Reaktion im Gleichstrombogen, 5% Bor in RW-D-Graphit, 10 Amp., 20 sec, Ar: O_2

$B_2O_3 + NaCl$ und H_3BO_3 beweisen. Untersuchungen über Materialverluste durch Diffusion und Substanzverteilungen in den Elektroden werden zur Zeit mit radioaktiven Nukliden durchgeführt, die Ergebnisse sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden. Ebenfalls wird später über den Einfluß der hier diskutierten thermochemischen Elektrodenreaktionen auf die spektrochemischen Analysenergebnisse berichtet.

Zusammenfassung

Es werden Beobachtungen über das thermochemische Reaktionsverhalten borhaltiger Graphitpreßlinge bei Lichtbogenanregung in Argon-Sauerstoff mitgeteilt und auf die Beeinflussung der spektrochemischen

Ergebnisse hingewiesen. Die anodisch geschalteten Elektroden wurden nach dem Anregungsvorgang in Schnittfraktionen parallel zur Brennofläche zerlegt und röntgenographisch untersucht. Aus den Röntgenbeugungsinterferenzen ließen sich die vorhandenen chemischen Verbindungen identifizieren und ihre Verteilung in der Elektrode halbquantitativ bestimmen. Die Ergebnisse der Debye-Scherrer-Aufnahmen und der durchgeführten thermodynamischen Berechnungen führten zu eindeutigen Aussagen über den Temperaturverlauf und die Kinetik des thermochemischen Reaktionsablaufs im Anodenpreßling.

Es ergab sich, daß unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Anodenmaterials aus 5% des in Graphit vorhandenen Bors (als B, B_2O_3 , H_3BO_3 , BN, $Na_2B_4O_7$, CaB_4O_7 , $B_2O_3 + NaCl$, B + NaF) Borcarbid entstand. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch die Diffusion der festen Partner bestimmt. Die Borcarbidbildung war beim Bor-Graphitpreßling am günstigsten, weil bei den anderen borhaltigen Graphitgemischen bei Bogentemperatur gasförmige und leichtflüchtige Reaktionsprodukte entstanden, die durch Kanal- und Ribbildung zu vorzeitigem Reaktionsabbruch und infolge Diffusion und fraktionierter Destillation durch die Elektrodenwände zu Substanzverlusten führten. Die Versuche mit Na- und Ca-Verbindungen zeigten, daß diese Elemente auf die thermochemische B_4C -Bildung reaktionsfördernd wirkten.

Auf den erhöhten Materialtransport in die Anregungszone durch die Bläserwirkung der abströmenden gasförmigen Produkte (Carrier-Effekt) wurde ebenfalls hingewiesen. Über den Einfluß der hier gewonnenen thermochemischen Daten auf spektrochemische Analysenergebnisse wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Summary

Graphite pellets containing 5 wt-% boron in the form of B, B_2O_3 , H_3BO_3 , BN, $Na_2B_4O_7$, CaB_4O_7 , $B_2O_3 + NaCl$, or B + NaF, resp., are heated in argon-oxygen atmosphere in a d.c. arc. The discharged pellets were sectioned and investigated by X-ray diffraction. The results are correlated with thermo-chemical calculations, kinetic considerations, and with the observed intensities of the boron lines.

In all cases, B_4C is formed. The reaction rates are controlled by solid state diffusion. Most favourable for B_4C formation is elementary boron. The other compounds at reaction temperature form volatile or gaseous products which are lost through channels and cracks and by diffusion and fractionation through the electrode walls. The B_4C formation is favoured by Na and Ca compounds.

An increased material transport within the excitation zone caused by the carrier effect of the gaseous products was noted.

Meiner Mitarbeiterin, Fräulein J. KÜHNEN, möchte ich an dieser Stelle für die exakte Durchführung der spektrochemischen und röntgenanalytischen Arbeiten und Herrn Dipl.-Chem. A. NAOUMIDIS für seine Mithilfe bei den thermodynamischen Berechnungen danken.

Literatur

- ¹ BRANDENSTEIN, M., J. JANDA u. E. SCHROLL: Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 935; vgl. diese Z. **183**, 221 (1961). — ² FELDMAN, C., and J. Y. ELLENBURG: Analyt. Chemistry **27**, 1714 (1955); vgl. diese Z. **154**, 206 (1957). — ³ FITZER, E., M. BEUTELL, E. NEDOPIL u. K. W. S. ETZEL: Atomkernenergie **4**, 476 (1959). — ⁴ GARTON, F. W. J.: Spectrochim. Acta **9**, 297 (1957); vgl. diese Z. **165**, 64 (1959). — ⁵ GIANNI, F., u. F. POTENZA: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **25**, 90 (1961); vgl. diese Z. **188**, 72 (1962). — ⁶ GMELIN, K.: Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 59, A II, 1357. — ⁷ GOLEB, J. A., J. P. FARIS and B. H. MENG: Appl. Spectroscopy **16**, 9 (1962). — ⁸ GOLLING, E.: Nucleonics **1**, 21 (1958); **3**, 233 (1961). — ⁹ HELD, S., u. S. SKALSKA: PAN-Bericht Nr. 22/VIII (Polska Akademia Nauk). — ¹⁰ KUBASCHEWSKI, O., u. E. L. L. EVANS: Metallurgische Thermochemie, VEB-Verlag Technik, Berlin 1959. — ¹¹ LEUCHS, O.: Spectrochim. Acta **4**, 237 (1950). — ¹² MITROVIC, M.: Rec. Trav. Inst. Rech. Struct. Matière (Beograd) **2**, 23 (1953). — ¹³ NAESER, G., W. SCHOLZ u. N. DAUTZENBERG: Arch. Eisenhüttenwes. **34**, 27 (1963). — ¹⁴ NICKEL, H., u. A. PFLUGMACHER: diese Z. **184**, 161 (1961). — ¹⁵ PRING, J. N., and W. FIELDING: J. chem. Soc. (London) **95**, 1497 (1909). — ¹⁶ SHUGAR, D.: Bull. Centre Phys. Nucl. Univ. Libre Bruxelles **1952**, 34. — ¹⁷ STROCCHI, P. M., S. NOE and P. REBORA: Energia Nucleare **5**, 815 (1958). — ¹⁸ WENZEL, A. W., u. H. R. MULLIN: AEC-Report NBL-159, 18 (1960).

Dr. H. NICKEL, Kernforschungsanlage Jülich,
Arbeitsgruppe: Institut für Reaktorwerkstoffe, 517 Jülich, Kernforschungsgelände